

**Family list**

7 family members for:

**WO9525149**

Derived from 6 applications.

- 1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**  
Publication info: CA2163010 A1 - 1995-09-21
- 2 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**  
Publication info: EP0702075 A1 - 1996-03-20  
EP0702075 A4 - 1996-08-21
- 3 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE**  
Publication info: KR246496B B1 - 2000-04-01
- 4 Organic electroluminescent (OEL) device**  
Publication info: TW406199B B - 2000-09-21
- 5 Organic electroluminescent device**  
Publication info: US5821003 A - 1998-10-13
- 6 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**  
Publication info: WO9525149 A1 - 1995-09-21

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関

国。際。事。務。局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C09K 11/06, H05B 33/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO95/25149</b>  <b>(43) 国際公開日</b> <b>1995年9月21日(21.09.95)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP95/00436 <b>(22) 国際出願日</b> 1995年3月15日(15.03.95)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平6/45605 1994年3月16日(16.03.94) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 上村 卓(UEMURA, Takashi)[JP/JP] 木村浩也(KIMURA, Hiroya)[JP/JP] 奥田伸之(OKUDA, Nobuyuki)[JP/JP] 上羽良信(UEBA, Yoshinobu)[JP/JP] 奥田靖子(OKUDA, Yasuko)[JP/JP] 大坂 始(OSAKA, Hajime)[JP/JP] 〒554 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 亀井弘勝, 外(KAMEI, Hirokatsu et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公庫・住友生命ビル あい特許事務所 Osaka, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CA, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 補正書
<b>(54) Title : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT</b>		
<b>(54) 発明の名称</b> 有機エレクトロルミネッセンス素子		
<b>(57) Abstract</b>  An organic electroluminescent element provided with a Hall transport layer of a structure in which a hole transport material is dispersed in a binder resin of a glass transition temperature $T_g$ of not lower than $170^{\circ}\text{C}$ . Since the hole transport layer of the organic electroluminescent element has both a high durability and a high hole transport capacity, this element has excellent luminous efficiency, luminous brightness and stability.		

(57) 要約

ガラス転移温度 $T_g$ が $170^{\circ}\text{C}$ 以上であるバインダー樹脂中に、ホール輸送材料を分散した構造のホール輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子である。

かかる有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール輸送層が十分な耐久性と高いホール輸送能とを兼ね備えるため、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	タンザニア
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	モザンビーク	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子

## &lt;技術分野&gt;

この発明は有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

## 5 &lt;背景技術&gt;

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光は、電極から注入されたホールと電子が、発光層内で再結合して励起子を生成し、それが発光層を構成する発光材料の分子を励起することに基づくと考えられている。そして、発光材料として蛍光色素を使用すると、当該色素分子のフォトルミネッセンスと同等の発光スペクトルが、エレクトロルミネッセンス発光として得られる。

10 近時、従来の単層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子に比べてより低電圧（約10V程度）で効率よく緑色発光する、ホール輸送層と電子輸送性発光層の2層を備えた素子が、TangとVanslykeによって提案された〔C.W.Tang and S.A.VanSlyke; Appl.Phys.Lett., 51（1987）913〕。素子の構成は、ガラス基板上に形成した陽極、ホール輸送層、電子輸送性発光層、陰極である。

15 上記素子では、ホール輸送層が、陽極から電子輸送性発光層へホールを注入する働きをする。また上記ホール輸送層は、陰極から注入された電子がホールと再結合せずに陽極へ逃げるのを防ぎ、電子輸送性発光層内へ電子を封じ込める働きもする。このため、上記ホール輸送層による電子の封じ込め効果により、従来の  
20 単層構造の素子に比べてより効率良くホールと電子の再結合が起こる結果、駆動電圧の大幅な低下が可能となる。

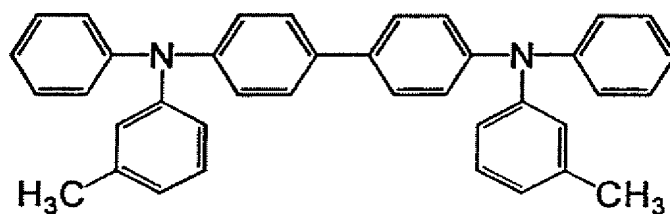
一方、斎藤らは、2層構造の素子において、電子輸送層だけでなくホール輸送層も発光層となり得ることを示した〔C.Adachi, T.Tsutsui and S.Saito; Appl.Phys.Lett., 55（1989）1489〕。また同じく斎藤らは、ホール輸送層と電子輸送層の間に有機発光層が挟まれた3層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子について  
25 も提案した〔C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui and S.Saito; Jpn.J.Appl.Phys., 27（1988）L269〕。

前者の2層構造の素子は、ガラス基板上に形成した陽極、ホール輸送性発光層、電子輸送層、陰極からなり、先のものと逆に、電子輸送層が、陰極からホール

輸送性発光層へ電子を注入する働きをするとともに、陽極から注入されたホールが電子と再結合せずに陰極へ逃げるのを防ぎ、ホール輸送性発光層内へホールを封じ込める働きもする。このため、上記電子輸送層によるホールの封じ込め効果により、先のものと同様に、駆動電圧の大幅な低下が可能となる。

- 5       また後者の、3層構造の素子は、先のTangらの素子をさらに改良したもので、ガラス基板上に形成した陽極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、陰極からなり、ホール輸送層が電子を発光層に封じ込める働きをするとともに、電子輸送層がホールを発光層に封じ込める働きをするため、2層構造のものにくらべて、発光層内での電子とホールの再結合効率がさらに向上する。また上記電子輸送層、  
10       ホール輸送層は、電子とホールの再結合により生成した励起子が陰極または陽極のいずれかに逃げて消光されるのを防ぐ働きもする。したがって上記3層構造の素子によれば、発光効率がさらに向上する。

- これら有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するホール輸送材料としてはトリフェニルアミン等の芳香族第3級アミン類、フタロシアニン類、ポリシラン等が知られており、中でもとくに、式(2)：



(2)

- で表されるN, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下「TPD」という)に代表される芳香族3級アミン類が、高いホール輸送能を有するため好適に使用される。たとえばTPDのホール移動度は、電界強度 $5 \times 10^5$  [V/cm]で $10^{-3}$  [cm<sup>2</sup>/V·sec]である。

      ホール輸送層は、これらホール輸送材料を単独で成膜させるか、あるいはポリカーボネート等の適当な熱可塑性樹脂からなるバインダー樹脂中に分散させることにより構成される。

上述したような有機エレクトロルミネッセンス素子は、無機発光材料を用いた従来のエレクトロルミネッセンス素子に比べて低電圧で高輝度の発光が可能であること、蒸着法だけでなく溶液塗布法によっても各層を形成できるので大面積化が容易であること、有機分子の分子設計により多色化が可能であること、等の長所を有している。

とくに前述した、ホール輸送能の高いホール輸送材料からなるホール輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子は、初期の発光輝度ならびに発光効率にすぐれている。

しかし上記有機エレクトロルミネッセンス素子は、使用開始後ごく短期間で発光効率が悪化し、発光輝度が低下するという問題があり、発光寿命や安定性の向上が大きな課題となっている。

この原因の一つとして、上記従来のホール輸送材料がいずれも低分子で、融点、ガラス転移温度、結晶化温度等が低く（たとえばTPDのガラス転移温度 $T_g = 63^\circ\text{C}$ ）、熱的特性が十分でないことが考えられる。

つまり、低分子で熱的特性が十分でないホール輸送材料は、素子に電流を流した際に生じるジュール熱によってそれ自身が劣化したり、あるいは発光材料とエキサイプレックス形成等を生じたりしやすい。このため、これらの現象が発生するにともなって素子の発光効率が悪化し、発光輝度が低下する。

また、有機エレクトロルミネッセンス素子においては、キャリアの注入効率を上げるために、各有機層間および有機層と電極層との間の界面ができるだけ平滑に仕上げられている必要があり、そのために上記各有機層は非晶質になっているが、低分子量のホール輸送材料は結晶化温度が低いため、上記ジュール熱の発生や、あるいは大気中に長時間放置したこと等が原因となって分子凝集を生じやすい。このため、ホール輸送層に含まれるホール輸送材料の結晶化により、当該ホール輸送層と他の層との界面が平滑性を損なってキャリアの注入効率が低下し、素子の発光効率が悪化して、発光輝度が低下するのである。

これらの現象は、ホール輸送材料を単独で成膜させた構造のホール輸送層においてとくに顕著に発生するが、ホール輸送材料を、熱可塑性樹脂からなるバインダー樹脂中に分散させた構造のホール輸送層においても同様に発生する。この原

因としては、熱可塑性樹脂自体の熱的特性、とくにガラス転移温度が、ホール輸送材料ほどではないにしろかなり低いため、ホール輸送材料が、加熱時のホール輸送層中で比較的自由に運動できること等が考えられる。

5 ポリ-N-ビニルカルbazol（以下「PVK」という）は高分子で、しかもホール輸送性を有することが知られているが、そのホール輸送能は、TPD等の低分子のホール輸送材料に比べて数段低いレベルである。有機エレクトロルミネッセンス素子では、電界強度  $5 \times 10^5$  [V/cm] で  $10^{-5}$  [ $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  e c] 以上の高いホール移動度を有することが好ましい（PVKのホール移動度は、電界強度  $5 \times 10^5$  [V/cm] で  $10^{-6}$  [ $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  e c]、ガラス  
10 転移温度  $T_g = 224^\circ\text{C}$ ）。

そこで近時、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すべく、主としてホール輸送層を構成するホール輸送材料について種々検討がなされ、その結果、幾つかの特定構造のホール輸送材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子が提案された。

15 たとえば特開平5-25473号公報においては、当該公報中に式(I)で表された特定のフルオニルジフェニルアミン誘導体をホール輸送材料として使用することにより、低電圧駆動、高発光強度、高耐久性などにすぐれた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることが報告されている（たとえば同公報の第4頁第6欄第44行～第49行参照）。

20 また特開平5-152072号公報においては、複数のオキサジアゾール環を有する特定のオキサジアゾール系化合物（同公報の第2頁～第5頁に例示された化1～化14の化合物など）が、成膜性にすぐれ結晶化しにくいため、当該オキサジアゾール系化合物をホール輸送材料として使用することにより、耐久性にすぐれた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることが報告されている（た  
25 えば同公報の第6頁第10欄第20行～第35行参照）。

さらに特開平5-194943号公報においては、当該公報中に式(I)または式(II)で表された、ガラス転移温度ならびに融点の高い特定のジスチリルベンゼン誘導体をホール輸送材料として使用することにより、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることが報告されている（たとえば同公報の第3頁

第4欄第2行～第6行参照)。

上記各公報に開示されたホール輸送材料は、TPD等の従来のホール輸送材料に比べれば耐熱性がよいため、これらのホール輸送材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来のものより安定性が向上する。

- 5       しかしいずれのものも、PVKに比べれば分子量の小さい化合物であるため、有機エレクトロルミネッセンス素子を実用化しうる程度の安定性を確保するまでには至っていないのが現状である。またこれらホール輸送材料のうちの幾つかは、TPD等の従来のホール輸送材料よりホール輸送能が低いという問題もある。

- 10       この発明の目的は、十分な耐久性と高いホール輸送能とを兼ね備えたホール輸送層を有し、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

<発明の開示>

- 15       この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ガラス転移温度 $T_g$ が $170^{\circ}\text{C}$ 以上であるバインダー樹脂中に、ホール輸送材料を分散した構造のホール輸送層を備えることを特徴としている。

かかるこの発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、ホール輸送層が、熱的特性にすぐれた、ガラス転移温度の高いバインダー樹脂中にホール輸送材料を分散させることで構成されているため、ホール輸送材料が分子凝集による結晶化を生じて、他の層との界面が平滑性を損なうことが防止される。

- 20       またバインダー樹脂中に分散されたホール輸送材料は、発光材料とエキサイプレックス形成を生じることも防止される。

- 25       しかもバインダー樹脂中に分散されるホール輸送材料は、上記ホール輸送層の構造からわかるように、それ自体の熱的特性を考慮する必要がないので、前記TPD等の、とくにホール輸送能にすぐれたものを、適宜選択して使用することができる。

したがってこの発明によれば、十分な耐久性と高いホール輸送能とを兼ね備えた有機ホール輸送層を形成でき、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

<図面の簡単な説明>



第1図(a)(b)はいずれも、この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成の一例を示す断面図、

第2図(a)(b)はそれぞれ、実施例1, 2の有機エレクトロルミネッセンス素子を大気中で連続発光させた際の、発光輝度の経時変化を示すグラフ、

5 第3図は、比較例1の有機エレクトロルミネッセンス素子を大気中で連続発光させた際の、発光輝度の経時変化を示すグラフ、

第4図は、実施例1, 2および比較例1, 2の有機エレクトロルミネッセンス素子の測定結果より求めた、バインダー樹脂のガラス転移温度 $T_g$ と、素子の発光輝度の半減期（素子の寿命）との関係を示すグラフ、

10 第5図は、実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧－輝度特性を示すグラフ、

第6図は、実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧－輝度特性を示すグラフ、

15 第7図は、実施例5の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧－輝度特性を示すグラフ、

第8図は、実施例3, 6および比較例3の有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電流密度と、素子の発光輝度の半減期（素子の寿命）との関係を示すグラフ、

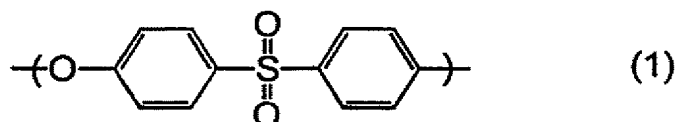
20 第9図は、実施例7の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧－輝度特性を示すグラフである。

#### <発明を実施するための最良の形態>

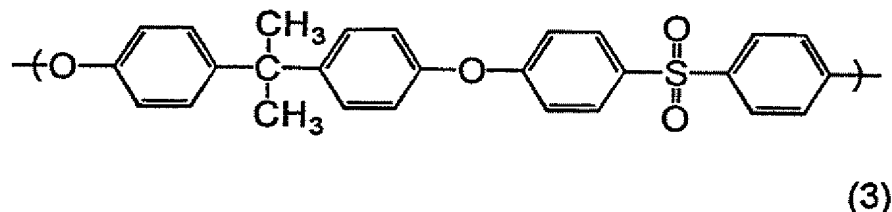
この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においてホール輸送層を構成する、ガラス転移温度 $T_g$ が $170^{\circ}\text{C}$ 以上のバインダー樹脂としては種々考えられるが、当該バインダー樹脂中にホール輸送材料を分散させたホール輸送層は、両成分を適当な溶媒に溶解した溶液を、スピンコート法、ディップコート法等によ

25 って下地上に塗布し、乾燥させる溶液塗布法によって形成するのが、成膜コスト等の点で好ましいため、バインダー樹脂は溶媒に可溶である必要がある。

この条件を満たす好適なバインダー樹脂としては、たとえば式(1)：



5 で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン〔ガラス転移温度 $T_g = 225^\circ\text{C}$ 〕や、式(3)：



10 で表される繰り返し単位を有するポリスルホン〔いわゆるユーデル・ポリスルホン（アコモ パフォーマンス社製の商品名）、ガラス転移温度 $T_g = 190^\circ\text{C}$ 〕等のポリスルホン系樹脂があげられる。中でもとくに、上記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホンは、溶媒可溶（ジクロロメタンに可溶）の樹脂としては最高レベルのガラス転移温度を有するため、この発明  
15 に最も好適に用いられる。また上記ポリエーテルスルホンは、溶液塗布法に使用した際の成膜性にもすぐれている。

上記ポリスルホン系以外のバインダー樹脂としては、たとえば全芳香族ポリイミドやポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂があげられる（ポリイミド系樹脂のガラス転移温度 $T_g$ は、当該ポリイミド系樹脂の元になるジアミン成分、  
20 酸成分の構造によって異なるが、通常は、全芳香族ポリイミドで $280^\circ\text{C}$ 以上、ポリエーテルイミドで $217^\circ\text{C}$ 程度である）。

ポリイミド系樹脂は、それ自体、溶媒に不溶のものが多いため、溶媒可溶のポリアミド酸の形で、ホール輸送材料とともに溶媒中に溶解し、それを下地上に塗  
25 布して乾燥させるとともに、加熱あるいは化学的方法によって閉環反応させてイミド化するのがよい。

これらバインダー樹脂はそれぞれ単独で利用できる他、2種以上を併用することもできる。

上記バインダー樹脂中に分散されるホール輸送材料としては、これに限定されるものではないが、たとえば芳香族第3級アミン類、フタロシアニン類、ポリシ

ラン等の従来公知の種々のホール輸送材料の中から、前述したようにホール輸送能にすぐれたものが選択的に使用できる。とくに、前記式(2)で表されるTPDに代表される芳香族3級アミン類が、この発明に好適なホール輸送材料としてあげられる。

- 5       上記のような分散系のホール輸送層においては、ホール輸送材料自体のホール輸送能の他に、層中に分散されたホール輸送材料分子の分子間距離も、層全体のホール輸送能に大きく影響することが知られている。すなわちホール輸送材料分子の分子間距離が小さいほど、層全体のホール輸送能が大きくなるのである。したがってこの発明においては、ホール輸送材料の層中に占める割合を調整して、  
10       当該ホール輸送材料分子の分子間距離を変化させることで、層全体のホール輸送能を任意の値に設定することができる。

ホール輸送材料の割合は、この発明ではとくに限定されないが、ホール輸送層中に占める重量割合で表して10～70重量%の範囲内であるのが好ましい。

- 15       ホール輸送材料の割合が上記範囲未満では、たとえホール輸送材料自体がホール輸送能にすぐれたものであっても、層全体としてのホール輸送能が不十分になるおそれがある。逆にホール輸送材料の割合が上記範囲を超えた場合には、相対的にバインダー樹脂の割合が少なくなって、層全体としての熱的特性が低下するおそれがある他、ホール輸送材料が凝集、結晶化しやすくなって成膜性が悪化するおそれがある。

- 20       なお、前述した電界強度 $5 \times 10^5$  [V/cm]で $10^{-5}$  [cm<sup>2</sup>/V・sec]以上の高いホール移動度を有し、かつ素子の発光時のジュール熱に耐え得るホール輸送層を構成するため、ホール輸送材料の層全体に占める割合は、前記範囲の中でもとくに40～60重量%であるのがより好ましく、50重量%前後であるのがさらに好ましい。

- 25       ホール輸送層の膜厚についてもとくに限定されないが、実用的な強度とホール輸送能とを確保するには、100～10000Å程度が好ましく、とくに100～2000Åの範囲内、さらには400～500Å程度であるのが好ましい。

膜厚を調整するには、塗布液の濃度や塗布の条件等を変更すればよい。

上記ホール輸送層を形成するには、まず、バインダー樹脂とホール輸送材料と

を所定の割合で、両者の共通の溶媒に溶解して塗布液を作製する。

つぎにこの塗布液を、下地上に、スピンコーティング法、ディップコーティング法等の従来公知の塗布方法で塗布し、溶媒を乾燥、除去して成膜すると、バインダー樹脂中にホール輸送材料が分散されたホール輸送層が得られる。

- 5      なお塗布液に用いる溶媒としては、バインダー樹脂とホール輸送材料とを共に溶解しうるものであればとくに限定されないが、成膜後の塗膜からの除去を考慮すると、比較的沸点の低い有機溶媒が好適に採用される。

- 10      上記溶媒としては、これに限定されるものではないが、たとえばジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、二硫化炭素、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、オクタン等があげられる。

- 15      かかる溶媒はいずれも、そのまま使用してもよいが、当該溶媒中に溶存しているガス分を、凍結脱気処理や、あるいは不活性ガスのバブリング等の方法によって除去するのが、素子の寿命をより一層、延長させるために好ましい。溶存ガス分を除去した溶媒を使用した際に、素子の寿命が延長される理由としては、ガス分中の、とくに酸素や水分による、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各材料の劣化（酸化等）が防止されるためと考えられる。

- 20      また同じ理由から、塗布液を塗布し、乾燥させる雰囲気中には、酸素や水分が実質的に存在しないようにするのが好ましく、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で塗布、乾燥を行うのがよい。

下地上に塗布した塗布液の乾燥は、溶媒の沸点が低い場合や膜厚が小さい場合には、室温で風乾させる程度で十分であるが、溶媒の沸点が比較的高い場合や、あるいは膜厚が大きい場合には、加熱乾燥させてもよい。

- 25      この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、以上で説明したホール輸送層を含んでいること以外の構成についてはとくに限定されない。素子を構成する有機の層は、上記ホール輸送層単独であってもよく、また従来どおりの2層構造や、あるいは3層以上の多層構造であってもよい。要するに種々の層構成が適用できる。

2層あるいは3層構造の素子を構成する、ホール輸送層以外の層としては、た

例えば電子輸送層や発光層等があげられる。これらの層を構成する材料はとくに限定されず、各層に従来より用いられている種々の材料を使用することができる。

5 上記各層は、真空蒸着法等の気相成長法や、あるいは溶液塗布法によって形成することができる。各層の膜厚についてもとくに限定されず、従来と同程度であればよい。

またホール層層を含む各層は、バインダー樹脂、硬化剤、硬化触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、その他各種添加剤等の、層の機能に直接関係ない他の成分を含んでいてもよい。

10 この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の具体的な層構成については、とくに限定されないが、ホール輸送層を構成するバインダー樹脂がITOガラスやITOフィルム等の基材との密着性にすぐれていることや、上記ホール輸送層が、専ら溶液塗布法によって形成されること等を考慮すると、ホール輸送層と電子輸送層の2層構造の素子の場合は、第1図(a)に示すように、ガラス基板1等の表面に形成された、ITO（インジウムチンオキサイド）等の透明導電材料からなる陽極10上に、ホール輸送層2および電子輸送層3の2層を、この順に積層するのが好ましい。上記図において符号4は、Mg/Ag等の金属蒸着膜からなる陰極、Bは素子に駆動電圧を印加する電源を示している。

20 この場合、ホール輸送層2および電子輸送層3のいずれが発光するかは、両層の膜厚や、あるいは両層を構成する材料、とくにホール輸送材料と電子輸送材料の組み合わせ等によっても異なるため、目的とする発光波長に合わせて、ホール輸送層2および電子輸送層3のうちのいずれか一方あるいは両方が発光するように、上記膜厚や材料の組み合わせを調整すればよい。

25 また上記ホール輸送層を発光させる場合に、バインダー樹脂中に、従来公知の種々の蛍光色素を単独で、あるいは2種以上組み合わせて分散させれば、従来は高輝度で長時間、発光させることが困難であった青色発光や白色発光等の発光輝度を実用レベルまで向上し、かつその発光寿命を延長することもできる。

蛍光色素が分散されたホール輸送層を有する素子の層構成は、先のものと同じでもよいが、ホール輸送層中の蛍光色素をより一層、高輝度で発光させるために

は、たとえば第1図(b)に示すように、蛍光色素分散型のホール輸送層5を、ホールブロッキング性にすぐれた第1の電子輸送材料からなる電子輸送層31と、第2の電子輸送材料からなる電子輸送層32の2層と組み合わせたものがあげられる。なお図において符号1, 4, 10およびBは前記と同じである。

5      <産業上の利用可能性>

以上、詳述したようにこの発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール輸送層が、ガラス転移温度の高いバインダー樹脂中に、ホール輸送材料を分散させた構造を有し、十分な耐久性と高いホール輸送能とを兼ね備えるため、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれている。

10      したがってこの発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子の耐久性向上、長寿命化が可能であり、将来に亘って、表示、照明、ディスプレイ等の分野での利用可能性が高い。

    <実施例>

    以下にこの発明を、実施例、比較例に基づき説明する。

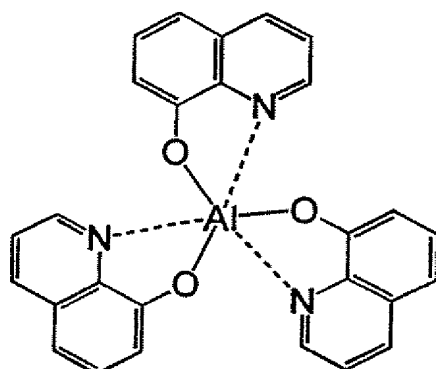
15      実施例1

    ホール輸送材料としての、前記式(2)で表されるTPD200mgと、バインダー樹脂としての、前記式(1)で表される繰返し単位を有するポリエーテルスルホン〔ガラス転移温度 $T_g = 225^{\circ}\text{C}$ 〕200mgとを、40mlのジクロロメタンに溶解して、ホール輸送層用の塗布液を作製した。

20      つぎにこの塗布液中に、シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム－チン－オキサイド）コートガラス基板（旭硝子社製、ITO膜厚 $1500\sim 1600\text{\AA}$ ）を浸漬し、引上げ速度 $10\text{cm}/\text{分}$ の条件で、ディップコーティング法により塗布液を塗布した後、乾燥させて、当該基板のITO膜上に膜厚 $400\text{\AA}$ のホール輸送層を形成した。

25      つぎにこのホール輸送層上に、電子輸送材料としての、式(4)：

5



(4)

10

で表されるトリス（8-キノリノラート）アルミニウム(III) 錯体（以下「A1 q」という）を、真空蒸着法により成膜して、電子輸送層を積層した。電子輸送層（A1 q層）蒸着の条件は、到達真空度： $10^{-7}$  Torr、基板温度：室温、蒸着速度： $2 \sim 4 \text{ \AA}/\text{秒}$ であり、電子輸送層の膜厚は $500 \text{ \AA}$ であった。

15

つぎに上記電子輸送層の上に、マグネシウムと銀を $10:1$ の蒸着速度比で共蒸着して膜厚 $2000 \text{ \AA}$ 、 $\text{Mg}/\text{Ag} = 10/1$ （モル比）の $\text{Mg}/\text{Ag}$ 電極層を形成して、第1図(a)に示すように、ITOコートガラス基板1のITO膜（陽極）10上に、ホール輸送層2、電子輸送層3および $\text{Mg}/\text{Ag}$ 電極層（陰極）4をこの順に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。発光領域の寸法は縦 $0.5 \text{ cm}$ 、横 $0.5 \text{ cm}$ の正形状であった。

20

上記実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜10を陽極、 $\text{Mg}/\text{Ag}$ 電極層4を陰極として、室温、大気中で両電極間に、電源Bから直流電場を印加して発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製のLS-100）を用いて測定したところ、 $12 \text{ V}$ の駆動電圧（電流密度 $1500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ）で、電子輸送層3からの、輝度 $9000 \text{ cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光が観測された。また上記素子を、大気中で、初期輝度 $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が $50 \text{ cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間）を計測したところ、第2図(a)に示すように7時間（ $=420 \text{ 分}$ ）であった。

25

#### 実施例2

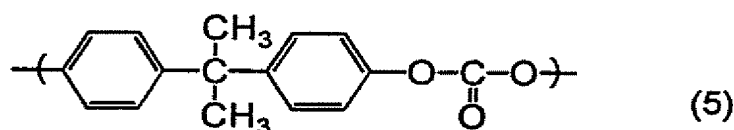
バインダー樹脂として、前記式(3)で表される繰り返し単位を有するポリスルフォン〔ガラス転移温度 $T_g = 190^\circ\text{C}$ 〕 $200 \text{ mg}$ を使用したこと以外は、実

実施例 1 と同様にして、第 1 図(a) に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

上記実施例 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、12V の駆動電圧（電流密度 1500 mA/cm<sup>2</sup>）で、電子輸送層 3 からの、輝度 9000 cd/m<sup>2</sup> の緑色の発光が観測された。また上記素子を、大気中で、初期輝度 100 cd/m<sup>2</sup> で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が 50 cd/m<sup>2</sup> になるまでの時間）を計測したところ、第 2 図(b) に示すように 1.5 時間（= 90 分）であった。

#### 比較例 1

10 バインダー樹脂として、式(5)：

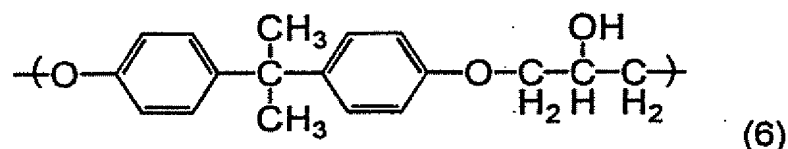


15 で表される繰り返し単位を有するビスフェノール A 型ポリカーボネート〔ガラス転移温度 T<sub>g</sub> = 150℃〕200 mg を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、第 1 図(a) に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

上記比較例 1 の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、12V の駆動電圧（電流密度 1500 mA/cm<sup>2</sup>）で、電子輸送層 3 からの、輝度 14000 cd/m<sup>2</sup> の緑色の発光が観測されたが、上記素子を、大気中で、初期輝度 100 cd/m<sup>2</sup> で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が 50 cd/m<sup>2</sup> になるまでの時間）を計測したところ、第 3 図に示すように 30 分であった。

#### 比較例 2

25 バインダー樹脂として、式(6)：





で表される繰り返し単位を有するフェノキシ樹脂〔ガラス転移温度 $T_g = 100^\circ\text{C}$ 〕 $200\text{mg}$ を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、第1図(a)に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

- 5 上記比較例2の有機エレクトロルミネッセンス素子を実施例1と同様にして、室温、大気中で、初期輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が $50\text{cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間）を計測したところ、2分であった。

#### バインダー樹脂のガラス転移温度検討

- 10 上記各実施例、比較例における、発光輝度の半減期（分）の結果と、実施例、比較例で使用したバインダー樹脂のガラス転移温度 $T_g$ （ $^\circ\text{C}$ ）との関係をプロットしたところ、第4図に示すように、ガラス転移温度 $T_g$ が $170^\circ\text{C}$ 以上のバインダー樹脂を使用した場合には、 $170^\circ\text{C}$ 以下のバインダー樹脂を使用した場合と比べて、発光輝度の半減期が著しく伸びていることがわかった。

- 15 そしてこのことから、ガラス転移温度が $170^\circ\text{C}$ 以上であるバインダー樹脂を使用することにより、素子を長寿命化できることが確認された。

#### 実施例3

- 20 ホール輸送材料としての、前記式(2)で表されるTPD $150\text{mg}$ と、バインダー樹脂としての、前記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン〔ガラス転移温度 $T_g = 225^\circ\text{C}$ 〕 $150\text{mg}$ とを、凍結脱気処理を3回行って溶存ガス分を除去したジクロロメタン $30\text{ml}$ に溶解して、ホール輸送層用の塗布液を作製した。

- 25 つぎにこの塗布液中に、シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム－チン－オキサイド）コートガラス基板（旭硝子社製、ITO膜厚 $1500\sim 1600\text{\AA}$ ）を浸漬し、引上げ速度 $10\text{cm}/\text{分}$ の条件で、ディップコーティング法により塗布液を塗布した後、乾燥させて、当該基板のITO膜上に膜厚 $400\text{\AA}$ のホール輸送層を形成した。上記ホール輸送層中に占める、TPDの割合は50重量%であった。

つぎにこのホール輸送層上に、電子輸送材料としての、前記式(4)で表されるAlqを、真空蒸着法により成膜して、電子輸送層を積層した。電子輸送層（A

1 q層) 蒸着の条件は、到達真空度： $10^{-6}$  Torr、基板温度：室温、蒸着速度： $2 \sim 4 \text{ \AA}/\text{秒}$ であり、電子輸送層の膜厚は $600 \text{ \AA}$ であった。

つぎに上記電子輸送層の上に、マグネシウムと銀を $10:1$ の蒸着速度比で共蒸着して膜厚 $2000 \text{ \AA}$ 、 $\text{Mg}/\text{Ag}=10/1$ （モル比）の $\text{Mg}/\text{Ag}$ 電極層を形成して、第1図(a)に示すように、ITOコートガラス基板1のITO膜（陽極）10上に、ホール輸送層2、電子輸送層3および $\text{Mg}/\text{Ag}$ 電極層（陰極）4をこの順に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。発光領域の寸法は縦 $0.5 \text{ cm}$ 、横 $0.5 \text{ cm}$ の正形状であった。

上記実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜10を陽極、 $\text{Mg}/\text{Ag}$ 電極層4を陰極として、室温、大気中で両電極間に、電源Bから直流電場を印加して発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製のLS-100）を用いて測定したところ、第5図の電圧-輝度特性を示し、 $13 \text{ V}$ の駆動電圧（電流密度 $625 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ）で、電子輸送層3からの、輝度 $9600 \text{ cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光が観測された。また上記素子を、窒素ガス雰囲気中で、駆動電流密度 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $900 \text{ cd}/\text{m}^2$ で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が $450 \text{ cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間）を計測したところ15時間であった。

#### 実施例4

ホール輸送層用塗布液における、ホール輸送材料としてのTPDの配合量を $140 \text{ mg}$ とし、バインダー樹脂としてのポリエーテルスルフォンの配合量を $70 \text{ mg}$ としたこと以外は、実施例3と同様にして、第1図(a)に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。ホール輸送層中に占める、TPDの割合は $66.7$ 重量%であった。

上記実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度を、実施例3と同様にして測定したところ、第6図の電圧-輝度特性を示し、 $13 \text{ V}$ の駆動電圧（電流密度 $720 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ）で、電子輸送層3からの、輝度 $11170 \text{ cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光が観測された。また上記素子を、窒素ガス雰囲気中で、駆動電流密度 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $900 \text{ cd}/\text{m}^2$ で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が $450 \text{ cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間）を計測したとこ

ろ5時間であった。

#### 実施例 5

ホール輸送層用塗布液における、ホール輸送材料としてのTPDの配合量を70mgとし、バインダー樹脂としてのポリエーテルスルフォンの配合量を140mgとしたこと以外は、実施例3と同様にして、第1図(a)に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。ホール輸送層中に占める、TPDの割合は33.3重量%であった。

上記実施例5の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度を、実施例3と同様にして測定したところ、第7図の電圧-輝度特性を示し、14Vの駆動電圧（電流密度800mA/cm<sup>2</sup>）で、電子輸送層3からの、輝度11700cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が観測された。また上記素子を、窒素ガス雰囲気中で、駆動電流密度40mA/cm<sup>2</sup>、初期輝度900cd/m<sup>2</sup>で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が450cd/m<sup>2</sup>になるまでの時間）を計測したところ6.5時間であった。

#### 15 実施例 6

ホール輸送層用塗布液に、溶存ガス分を除去していないジクロロメタン30mlを使用したこと以外は、実施例3と同様にして、第1図(a)に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

上記実施例6の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度を、実施例3と同様にして測定したところ、12Vの駆動電圧（電流密度555mA/cm<sup>2</sup>）で、電子輸送層3からの、輝度9450cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が観測された。また上記素子を、窒素ガス雰囲気中で、駆動電流密度40mA/cm<sup>2</sup>、初期輝度900cd/m<sup>2</sup>で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が450cd/m<sup>2</sup>になるまでの時間）を計測したところ5時間であった。

#### 25 比較例 3

ホール輸送層を、ホール輸送材料としてのTPDの単独蒸着膜によって形成したこと以外は、実施例3と同様にして、第1図(a)に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。ホール輸送層（TPD層）蒸着の条件は、到達真空度：10<sup>-6</sup>Torr、基板温度：室温、蒸着速度：2～4Å/秒であり、ホー

ル輸送層の膜厚は400 Åであった。

上記比較例3の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度を、実施例3と同様にして測定したところ、14 Vの駆動電圧（電流密度550 mA/cm<sup>2</sup>）で、電子輸送層3からの、輝度12400 cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が観測された。  
5 また上記素子を、窒素ガス雰囲気中で、駆動電流密度40 mA/cm<sup>2</sup>、初期輝度1000 cd/m<sup>2</sup>で連続発光させて、その発光輝度の半減期（輝度が500 cd/m<sup>2</sup>になるまでの時間）を計測したところ1時間であった。

上記各実施例、比較例のうち、ホール輸送層中に占めるTPDの割合が違う実施例3～5を比較すると、いずれも駆動電圧、電流密度、および発光輝度はほぼ  
10 同じであるが、素子の寿命は、上記の割合が50重量%である実施例3が最も長いことがわかった。

またホール輸送層用塗布液に、溶存ガス分を除去したジクロロメタンを使用した実施例3と、上記溶存ガス分を除去していないジクロロメタンを使用した実施例6と、ホール輸送層をTPDの単独蒸着層で形成した比較例3とを比較すると、  
15 いずれも駆動電圧、電流密度、および発光輝度はほぼ同じであるが、素子の寿命は、実施例3、6の方が比較例3よりも長いことがわかった。

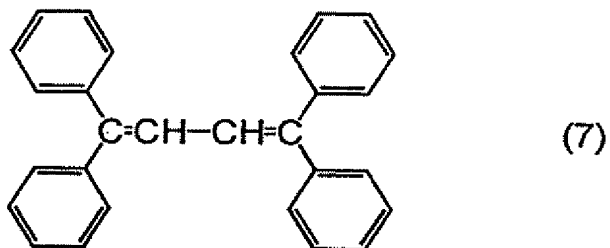
また実施例3、6を比較すると、素子の寿命は、溶存ガス分を除去したジクロロメタンを使用した実施例3の方が、溶存ガス分を除去していないジクロロメタンを使用した実施例6よりも3倍長いことがわかった。

20 また、上記実施例3、6および比較例3の有機エレクトロルミネッセンス素子について、駆動電流密度を種々変化させた際の、窒素ガス雰囲気中での発光輝度の半減期を計測したところ、いずれのものも、図8に示すように、駆動電流密度が小さいほど半減期が長く、したがって寿命が長くなることがわかった。図中○は実施例3、△は実施例6、●は比較例3の結果を示している。

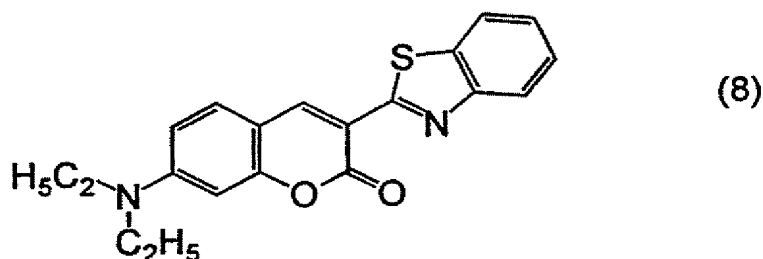
25 さらに上記計測結果から、各実施例、比較例における、駆動電流密度と発光輝度の半減期との関係を導き出したところ、図8に3本の実線で示すように、実施例3、6の方が比較例3よりも半減期（寿命）が長く、両実施例では実施例3の方が実施例6よりも半減期（寿命）が長いことが確認された。

実施例7

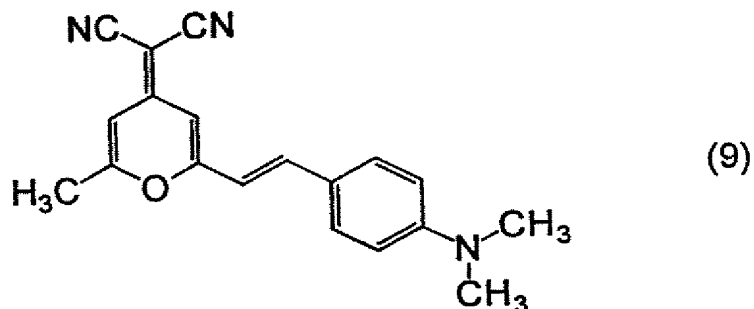
前記TPD 150mgと、ポリエーテルスルホン150mgと、蛍光色素としての式(7)：



で表されるテトラフェニルブタジエン（蛍光波長440nm、以下「TPB」という）0.1mgと、式(8)：



で表されるクマリン6（蛍光波長480nm）8.5mgと、式(9)：

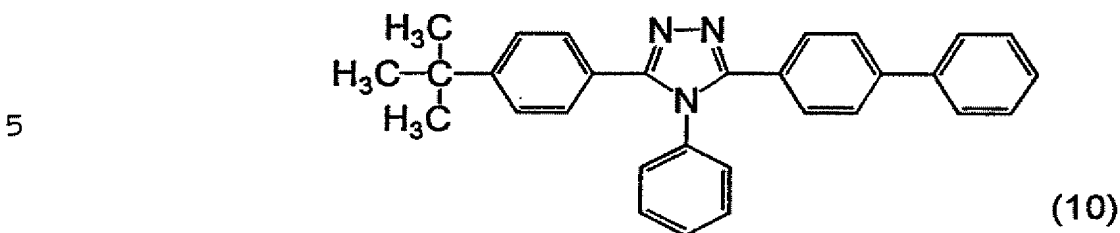


25

で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン（蛍光波長550nm、以下「DCM」という）12mgとを、30mlのジクロロメタンに溶解して、ホール輸送層用の塗布液を調製した。

そして上記塗布液を、シート抵抗15Ω/□のITO（インジウム-チン-オキサイド）コートガラス基板（旭硝子社製、ITO膜厚1500～1600Å）上に、引上げ速度10cm/分のディップコート法にて塗布し、乾燥させて、膜厚500Åの、蛍光色素分散型のホール輸送層を形成した。

つぎに、上記ホール輸送層上に、ホールブロッキング性にすぐれた第1の電子輸送材料としての、式(10)：



10 で表されるトリアゾール化合物と、前記A1qとをこの順に、真空蒸着法により成膜して、第1および第2の電子輸送層を積層した。電子輸送層蒸着の条件はいずれも、到達真空度： $2 \times 10^{-5}$  Torr、基板温度：室温、蒸着速度： $2 \sim 4$  Å/秒であり、第1の電子輸送層の膜厚は200 Å、第2の電子輸送層の膜厚は500 Åであった。

15 つぎに上記電子輸送層の上に、マグネシウムと銀を10：1の蒸着速度比で共蒸着して膜厚2000 Å、Mg/Ag=10/1（モル比）のMg/Ag電極層を形成して、第1図(b)に示すように、ITOコートガラス基板1のITO膜（陽極）10上に、蛍光色素分散型のホール輸送層5、第1の電子輸送層31、第2の電子輸送層32およびMg/Ag電極層（陰極）4をこの順に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。発光領域の寸法は縦0.5 cm、横0.5 cmの正方形形状であった。

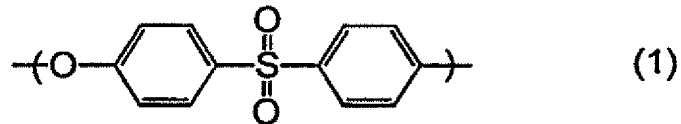
20 上記実施例7の有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜10を陽極、Mg/Ag電極層4を陰極として、室温、大気中で両電極間に、電源Bから直流電場を印加して発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製のLS-100）を用いて測定したところ、第9図の電圧－輝度特性を示し、10 V（10 mA/cm<sup>2</sup>）の駆動電圧で、ホール輸送層5からの白色の発光が観測された。この発光色のCIE座標を測定したところX=0.34、Y=0.33で、純白色であることがわかった。また第9図にみるように、14 Vの駆動電圧（電流密度200 mA/cm<sup>2</sup>）で、輝度1000 cd/m<sup>2</sup>の高輝度の発光が得られた。さらにこの素子を室温で1ヵ月間保持しても外観に変化はみられず、製造直後と同レベルの発光輝度で発光させることができ、耐久性にすぐれることが確認された。

25

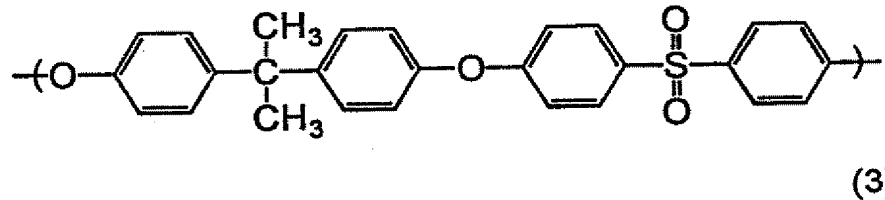
## 請 求 の 範 囲

1. ガラス転移温度  $T_g$  が  $170^{\circ}\text{C}$  以上であるバインダー樹脂中に、ホール輸  
送材料を分散した構造のホール輸送層を備えることを特徴とする有機エレクトロ  
5 ルミネッセンス素子。

2. バインダー樹脂が、式(1)：

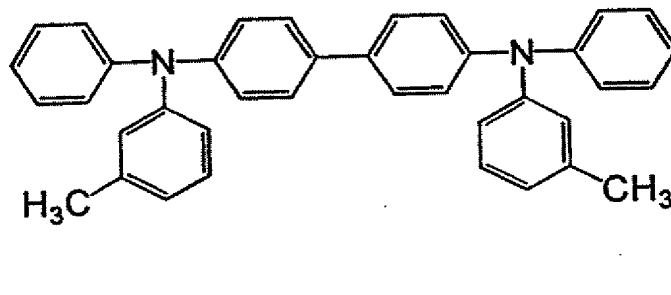


で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン、および式(3)：



で表される繰り返し単位を有するポリスルホンのうちの少なくとも一方である  
請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. バインダー樹脂が、上記請求項1記載の式(1) で表される繰り返し単位を  
有するポリエーテルスルホンであるとともに、ホール輸送材料が、式(2)：



で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンである請求項1記載の有機エレクトロル  
ミネッセンス素子。

4. ホール輸送層が、あらかじめ溶存ガス分を除去した溶媒中に、ガラス転移

温度T<sub>g</sub>が170℃以上であるバインダー樹脂中とホール輸送材料とを溶解した塗布液の塗布、乾燥により形成されている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5

10

15

20

25

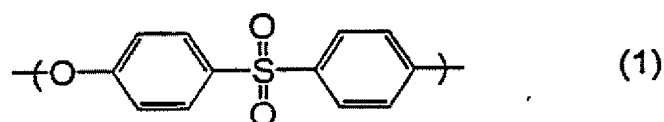


## 補正書の請求の範囲

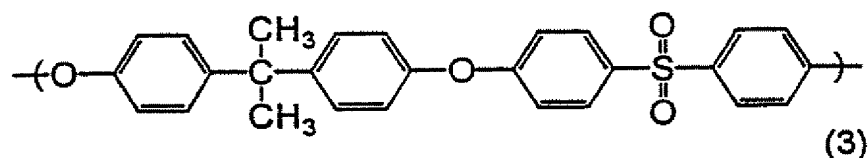
[1995年8月11日(11.08.95)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1,3及び4は補正された；新しい請求の範囲5-15が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(6頁)]

1. あらかじめ溶存ガス分を除去した溶媒中に、ガラス転移温度 $T_g$ が170℃以上であるバインダー樹脂とホール輸送材料とを溶解した塗布液の塗布、乾燥により形成されたホール輸送層を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. バインダー樹脂が、式(1)：

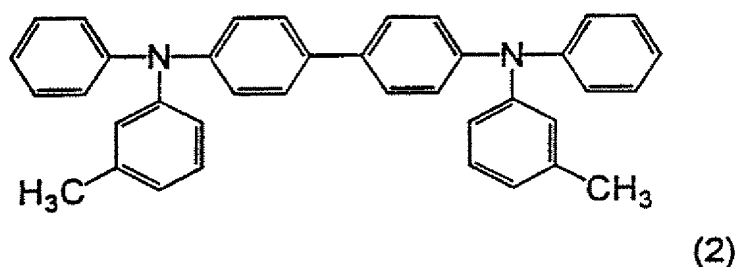


で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン、および式(3)：



で表される繰り返し単位を有するポリスルホンのうちの少なくとも一方である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. ホール輸送材料が、式(2)：



で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

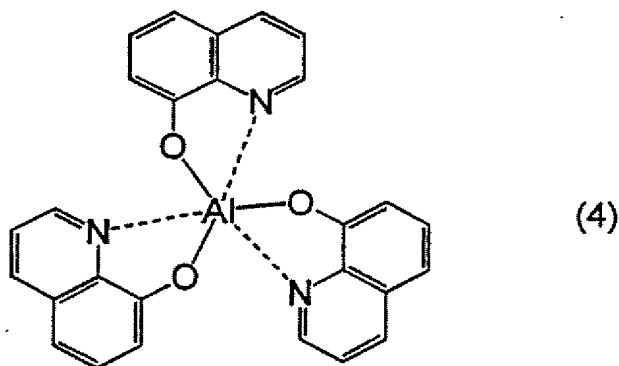
4. ホール輸送層の全体に占める、ホール輸送材料の割合が40～60重量%である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. ホール輸送層上に、電子輸送材料を蒸着して形成された電子輸送層を備えている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 電子輸送層を構成する電子輸送材料が、式(4)：

5

10



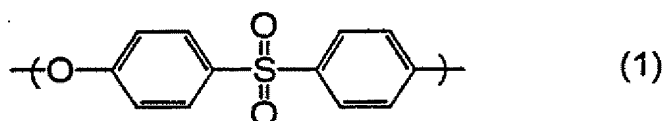
で表されるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15

7. ガラス転移温度 $T_g$ が $170^{\circ}\text{C}$ 以上であるバインダー樹脂中に、ホール輸送材料を分散した構造のホール輸送層と、このホール輸送層上に、電子輸送材料を蒸着して形成された電子輸送層とを備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

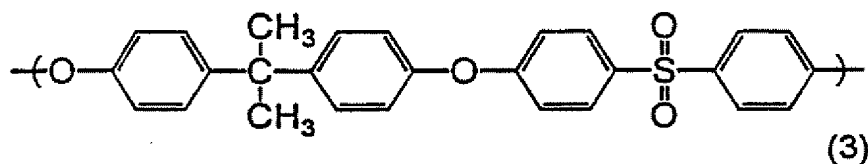
8. ホール輸送層を構成するバインダー樹脂が、式(1)：

20

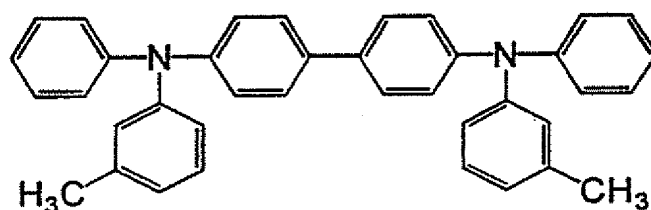


で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン、および式(3)：

25

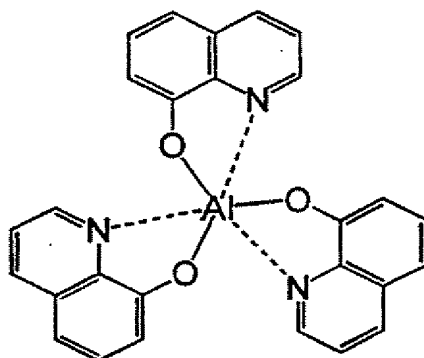


で表される繰り返し単位を有するポリスルホンのうちの少なくとも一方であり、かつホール輸送材料が、式(2)：



(2)

で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンであるとともに、電子輸送層を構成する電子輸送材料が、式(4) :



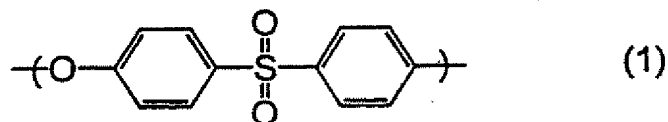
(4)

で表されるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体である請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. ホール輸送層の全体に占める、ホール輸送材料の割合が40~60重量%である請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

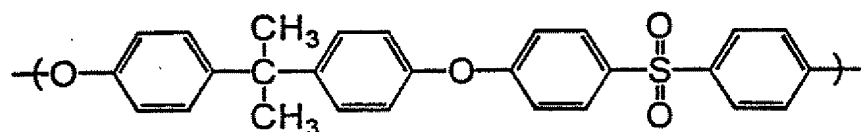
10. ガラス転移温度T<sub>g</sub>が170℃以上であるバインダー樹脂中に、ホール輸送材料と、少なくとも1種の蛍光色素とを分散した構造のホール輸送層を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. ホール輸送層を構成するバインダー樹脂が、式(1) :



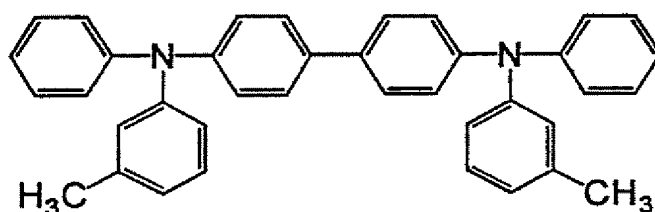
(1)

で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン、および式(3) :



(3)

- 5 で表される繰り返し単位を有するポリスルフォンのうちの少なくとも一方であり、かつホール輸送材料が、式(2)：

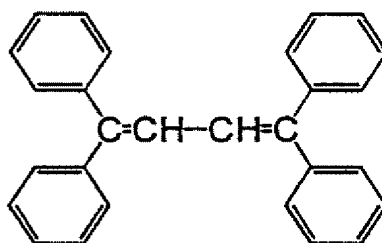


(2)

- 10 で表されるN, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - 1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンである請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

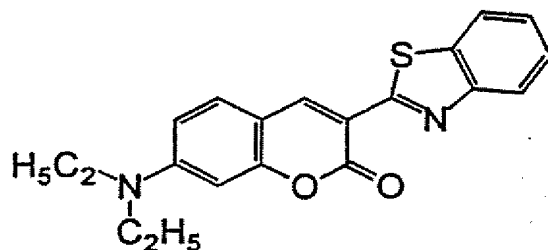
12. ホール輸送層の全体に占める、ホール輸送材料の割合が40～60重量%である請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 蛍光色素として、式(7)：



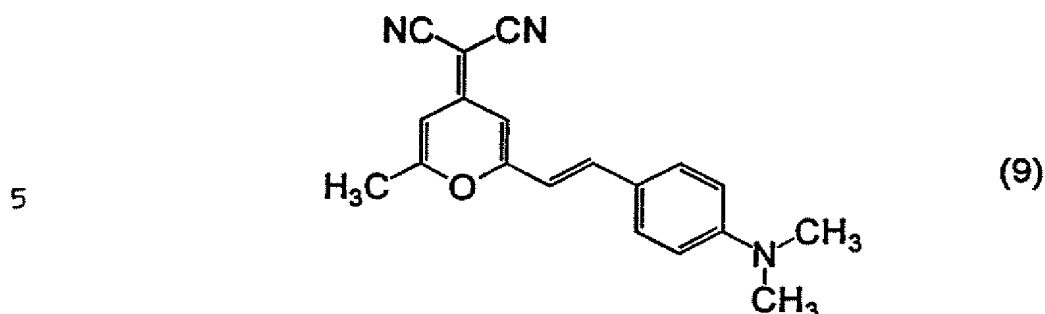
(7)

20 で表されるテトラフェニルブタジエン、式(8)：



(8)

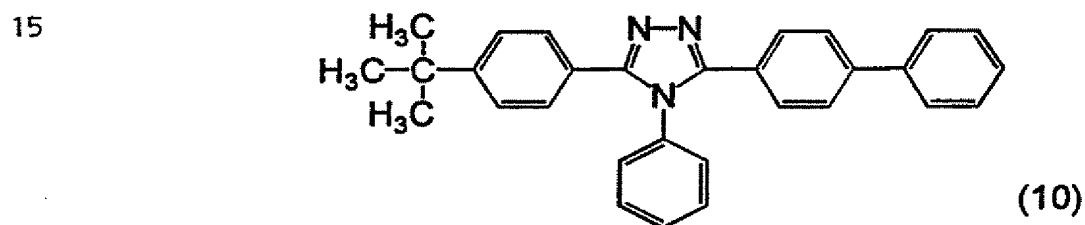
で表されるクマリン6、および式(9)：



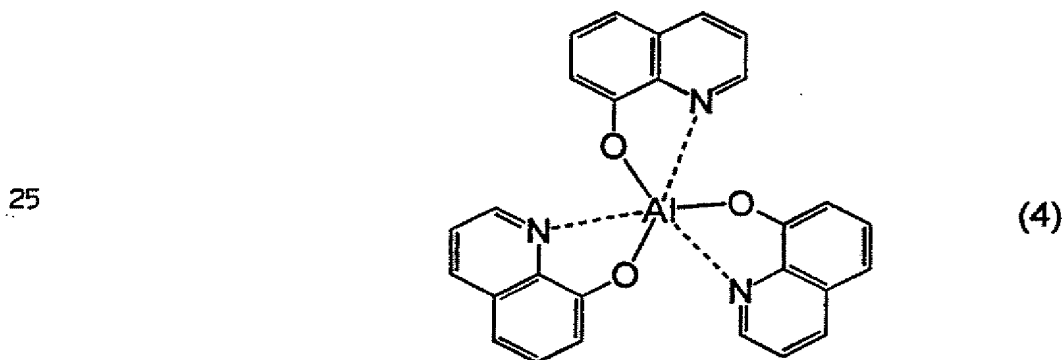
10 で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピランの3種を併用している請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. ホール輸送層上に、ホールブロッキング性にすぐれた第1の電子輸送材料からなる電子輸送層と、第2の電子輸送材料からなる電子輸送層とが、この順に積層されている請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15. 第1の電子輸送材料が、式(10)：



20 で表されるトリアゾール化合物であるとともに、第2の電子輸送材料が、式(4)：



で表されるトリス（８－キノリノラート）アルミニウム(III) 錯体である請求項  
14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5

10

15

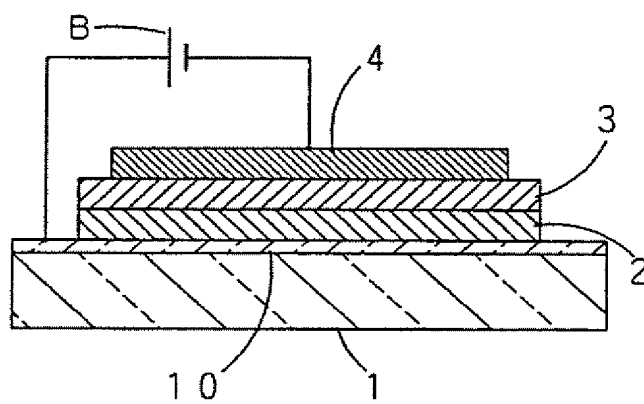
20

25

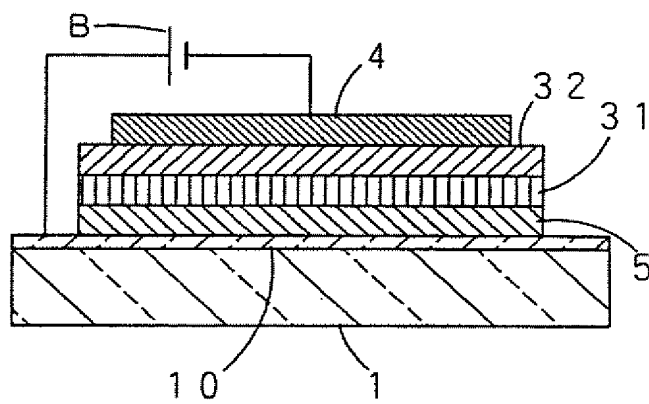
1/9

第 1 図

(a)



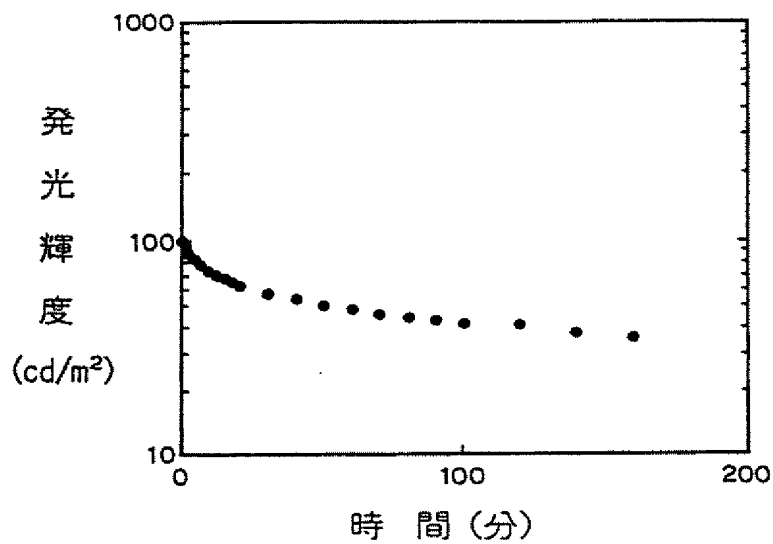
(b)



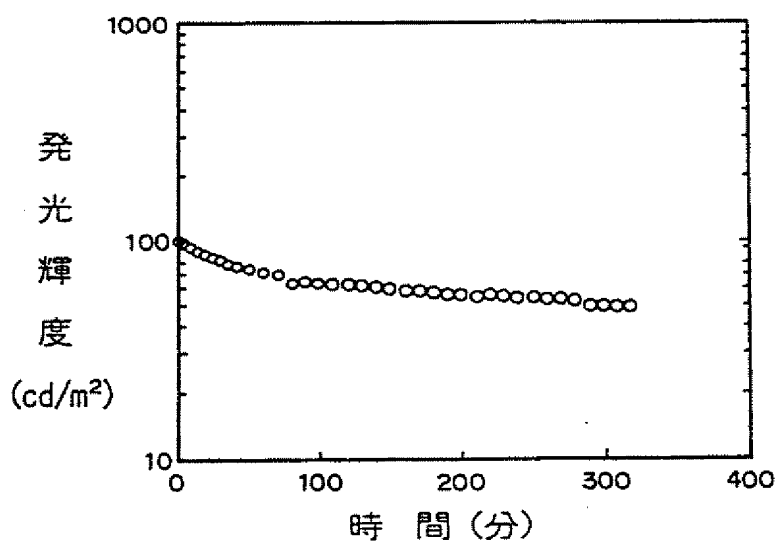
2/9

## 第 2 図

(a)



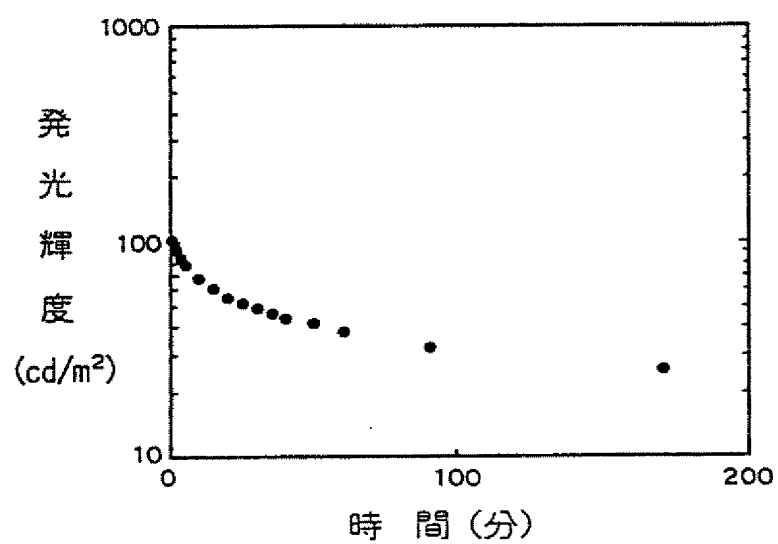
(b)





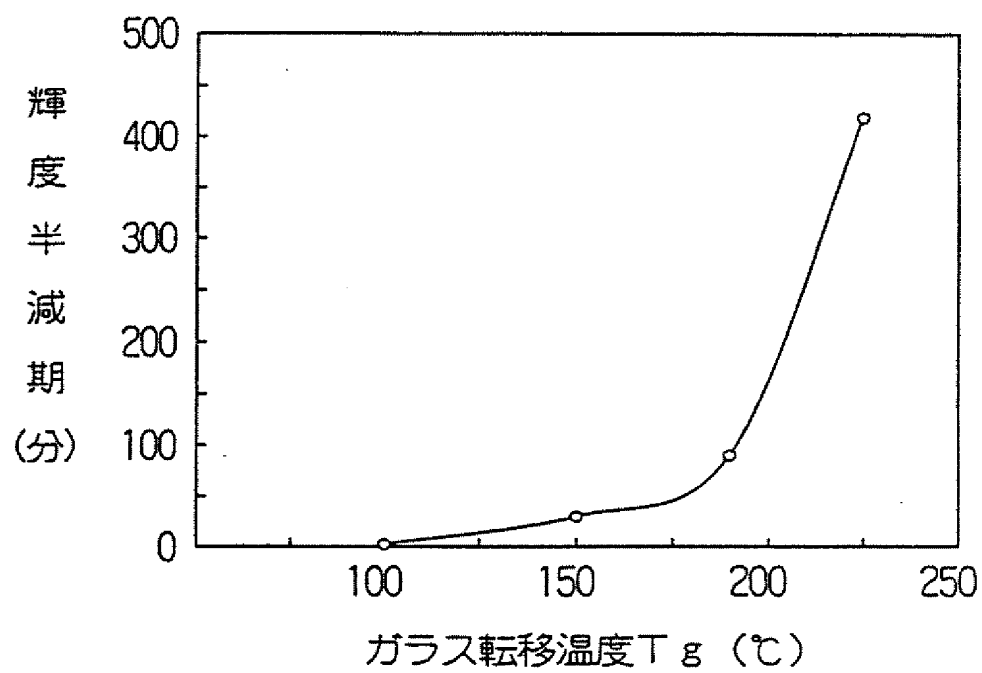
3/9

第 3 図



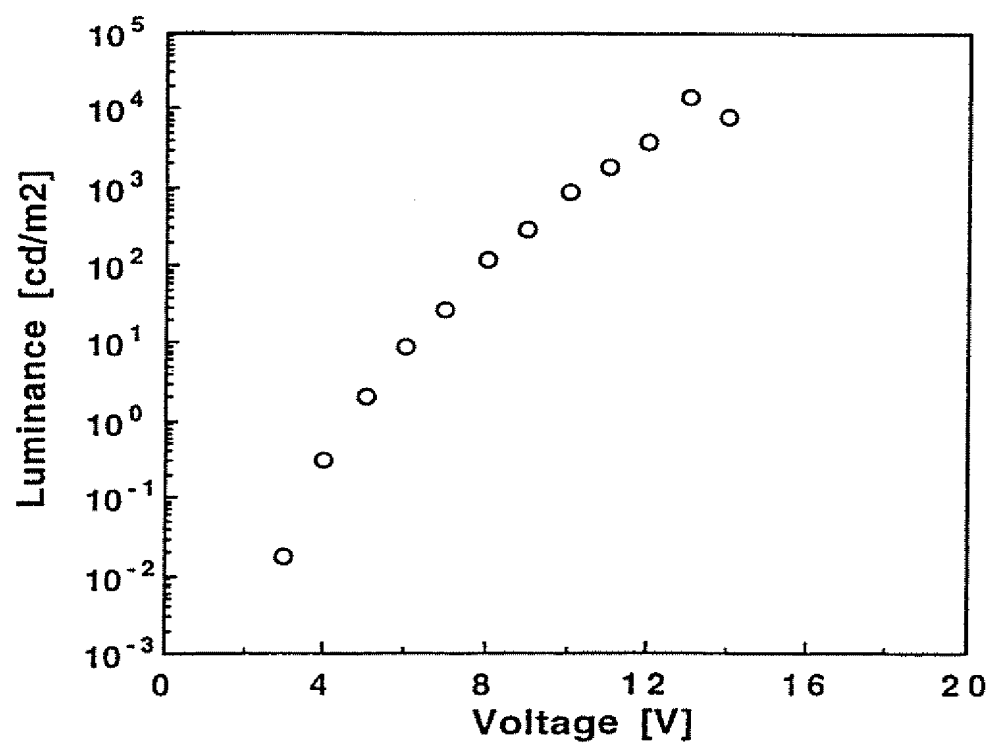
4/9

## 第 4 図



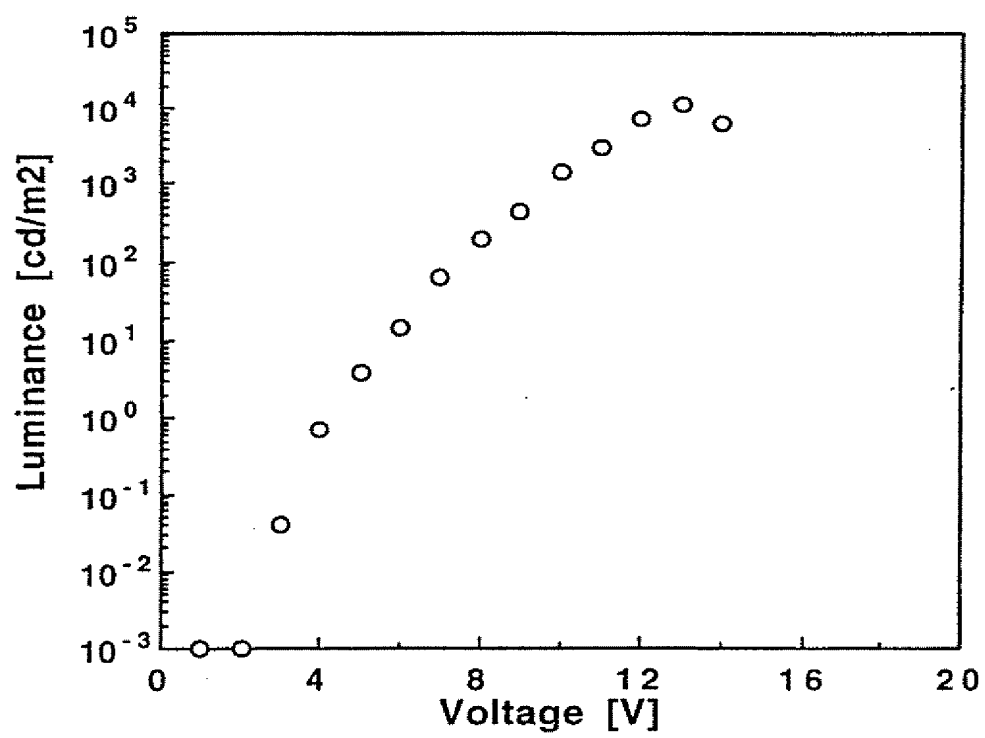
5/9

第 5 図



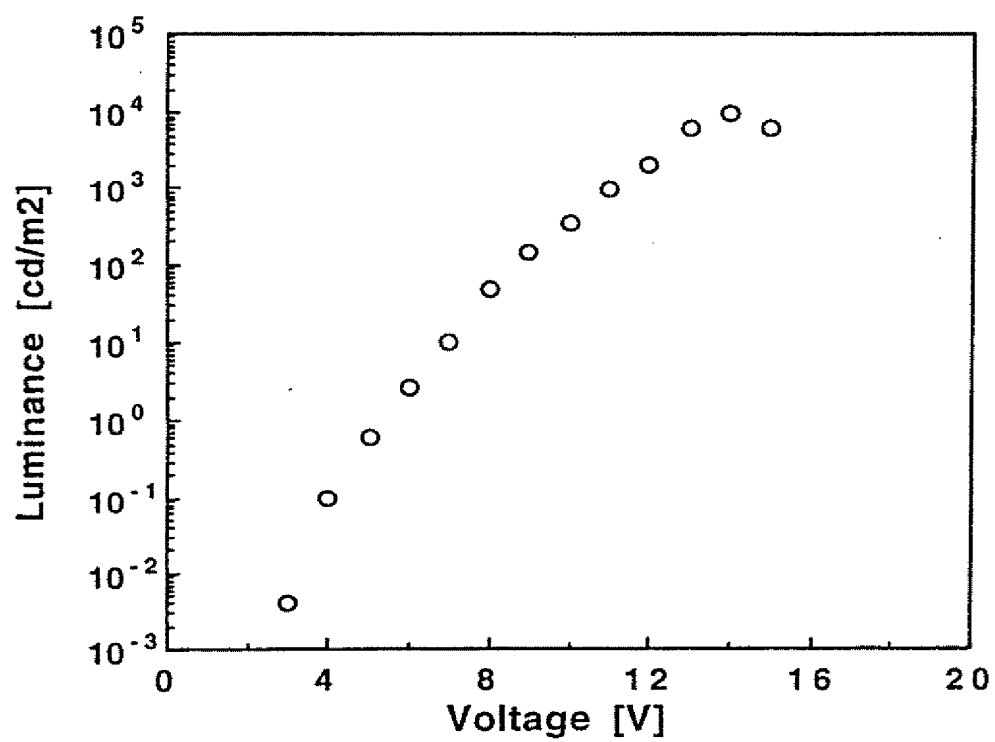
6/9

第 6 図



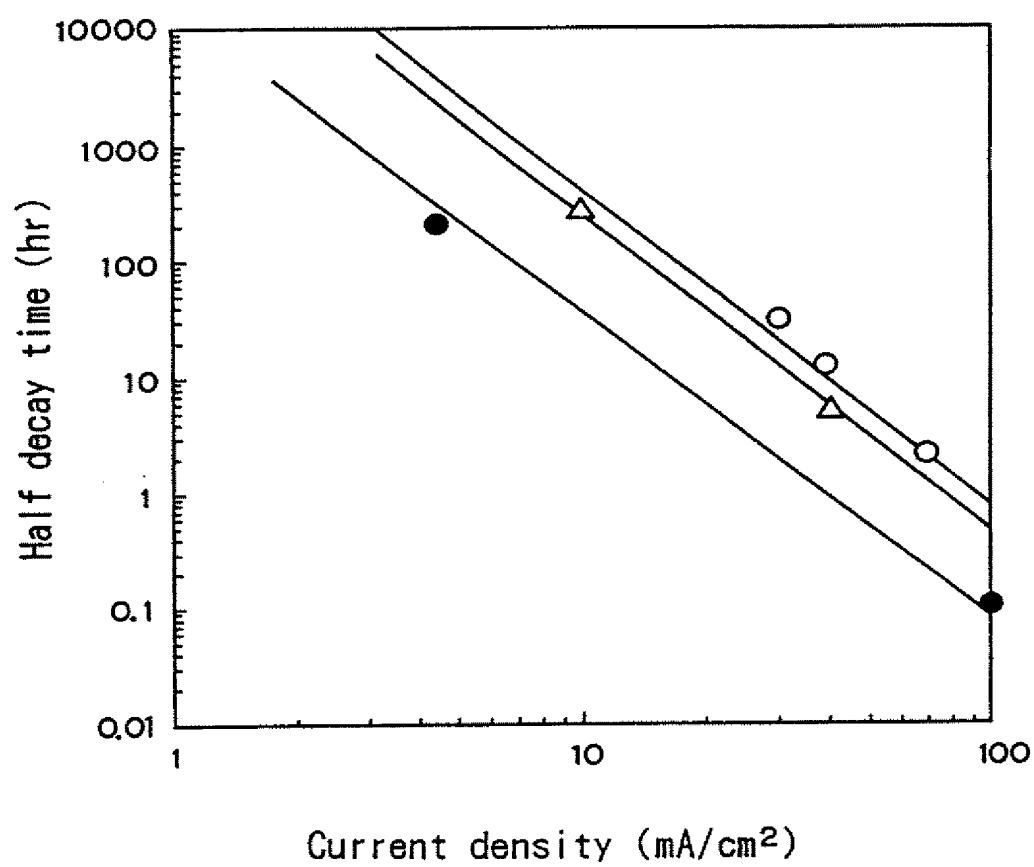
7/9

第 7 図



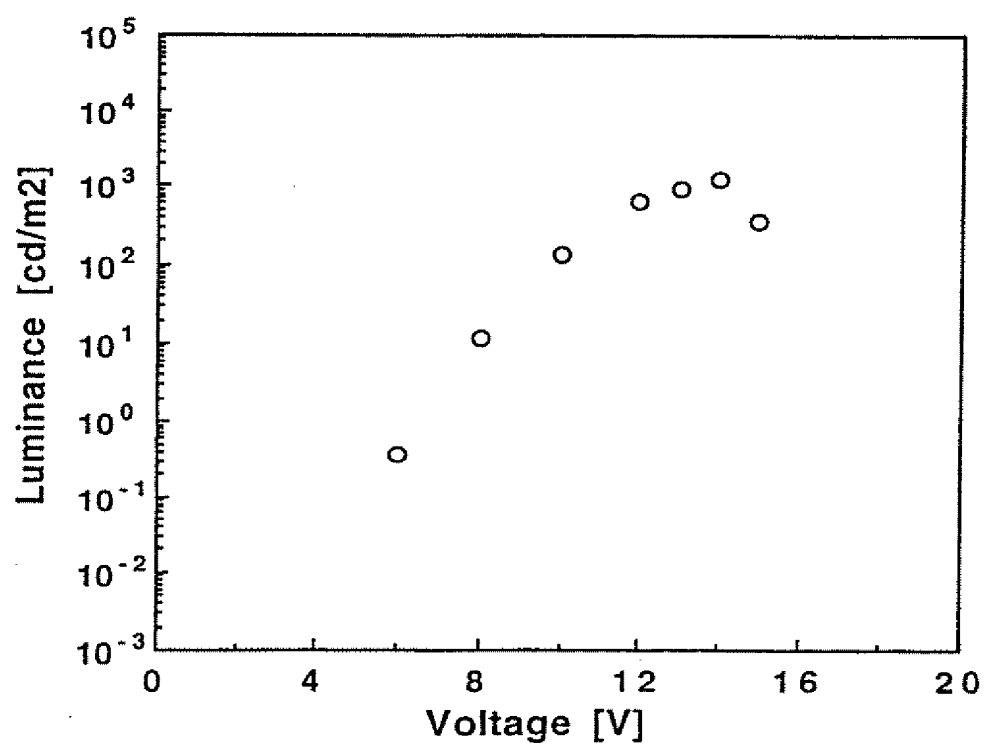
8/9

第 8 図



9/9

第 9 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00436

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C09K11/06, H05B33/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C09K11/06, H05B33/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 4-85389, A (Ricoh Co., Ltd.), March 18, 1992 (18. 03. 92), Claim, example, lower right column, page 4 (Family: none)	1, 2, 4 3
Y	JP, 2-242879, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), September 27, 1990 (27. 09. 90), Claim, lower right column, page 4 (Family: none)	1 - 4
P, Y	JP, 6-122277, A (Toshiba Corp.), May 6, 1994 (06. 05. 94), Claim, example (Family: none)	1, 2, 4
Y	JP, 5-194943, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), August 3, 1993 (03. 08. 93), Full descriptions (Family: none)	1 - 4
A	JP, 5-8346, A (Mitsubishi Kasei Polytec Co.), January 19, 1993 (19. 01. 93),	1, 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 5, 1995 (05. 06. 95)

Date of mailing of the international search report

June 27, 1995 (27. 06. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00436

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Full descriptions & WO, 92-6842, A1 & 505575, A1 & US, 5346752, A	
P,A	JP, 7-58363, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), March 3, 1995 (03. 03. 95), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4
P,A	JP, 6-290268, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), October 18, 1994 (18. 10. 94), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C09K11/06, H05B33/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C09K11/06, H05B33/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 4-85389, A (株式会社 リコー), 18. 3月. 1992 (18. 03. 92), 特許請求の範囲, 第4頁, 右下欄, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3
Y	JP, 2-242879, A (旭化成工業株式会社), 27. 9月. 1990 (27. 09. 90), 特許請求の範囲, 第4頁, 右下欄 (ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
05. 06. 95		27.06.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 富 永 保 4 H 9 1 5 9 電話番号 03-3581-1101 内線 3445

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P.Y	JP, 6-122277, A (株式会社 東 芝), 6. 5月. 1994 (06. 05. 94), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	JP, 5-194943, A (出光興産株式会社), 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 5-8346, A (三菱化成ポリテック株式会社), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93), 全文 & WO, 92-6842, A1 & 505575, A1 & US, 5346752, A	1, 2, 4
P.A	JP, 7-58363, A (三井東圧化学株式会社), 3. 3月. 1995 (03. 03. 95), 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4
P.A	JP, 6-290268, A (三井東圧化学株式会社), 18. 10月. 1994 (18. 10. 94), 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4